



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 18 833 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 25 D 5/54**  
C 25 D 7/00

②1 Aktenzeichen: 199 18 833.5  
②2 Anmeldetag: 22. 4. 1999  
④3 Offenlegungstag: 26. 10. 2000

**DE 199 18 833 A 1**

⑦1 Anmelder:  
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE  
  
⑦4 Vertreter:  
Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489  
Berlin

⑦2 Erfinder:  
Boer, Reinhard de, 12107 Berlin, DE; Bozsa,  
Christof, 10115 Berlin, DE; Dünnebeil, Sebastian,  
12209 Berlin, DE; Maier, Lothar, 13583 Berlin, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:  
DE 197 40 431 C1  
DE 42 06 680 C1  
DE 29 20 766 C2  
US 58 49 170  
US 46 71 968  
US 42 65 943  
US 42 09 331  
EP 09 13 502 A1  
EP 06 16 053 A1  
EP 5 30 568 A2  
WO 98 45 507 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum elektrolytischen Metallisieren von dielektrischen Oberflächen

⑤7 Zur handfesten Metallisierung insbesondere größerer elektrisch nichtleitender Oberflächen, wie Polymeroberflächen, wird ein Verfahren vorgeschlagen, das einfach und ohne aufwendige Überwachungsmethoden problemlos und sicher durchführbar ist. Dabei ist gewährleistet, daß das Bad nicht wie herkömmlich stromlose Metallisierungsbäder zur Selbstzersetzung neigt. Das Verfahren dient zum elektrolytischen Abscheiden einer Metallschicht auf Oberflächen eines elektrischen nichtleitenden Substrats und umfaßt folgende Verfahrensschritte: (a) Aktivieren der Oberflächen mit einem Edelmetallkolloid, das mit Verbindungen eines Metalls aus der IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) stabilisiert ist, (b) Behandeln der aktivierten Oberfläche mit einer alkalischen Lösung, enthaltend Ionen eines Metalls, das edler ist als das Metall aus der IV. Hauptgruppe des PSE, und mindestens einen Komplexbildner für die Metallionen, (c) Behandeln der Oberflächen mit einem Kupferbad, enthaltend mindestens eine Kupferionenquelle, mindestens ein Reduktionsmittel für die Kupferionen und mindestens einen Komplexbildner, für die Kupferionen ohne Anwendung einer externen Stromquelle, (d) elektrolytisches Abscheiden der Metallschicht mit einem Galvanisierbad.

**DE 199 18 833 A 1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden einer Metallschicht auf Oberflächen eines elektrisch nichtleitenden Substrats, insbesondere auf Polymeroberflächen. Ferner betrifft die Erfindung auch eine Anwendung des Verfahrens zur elektrolytischen Metallisierung von Polymer- und Kupferoberflächenbereichen an Leiterplatten, insbesondere von Polymerresistschichten auf den Leiterplatten.

Bei der Herstellung von Leiterplatten werden metallische Überzüge gebildet, um elektrische Verbindungen zwischen den einzelnen elektrischen Komponenten und unterschiedlichen Verdrahtungslagen zu schaffen. Die elektrischen Verbindungen werden mit den bekannten Subtraktiv-, Semiadditiv-, Additivverfahren und anderen Verfahren gebildet. Die Überzüge auf den Oberflächen des Leiterplattenmaterials und auf den Wänden von Bohrungen im Material werden durch stromlose und elektrolytische Verfahren erzeugt.

Bei den herkömmlichen stromlosen Metallisierungsverfahren werden die elektrisch nichtleitenden Oberflächen meist mit einem Palladiumkolloid aktiviert, das mit Zinnverbindungen stabilisiert wird. Danach werden Zinnhydroxide mit geeigneten Lösungen entfernt (Akzeleration).

Zur Bildung einer ersten elektrisch leitfähigen Metallschicht wird üblicherweise ein stromloses Kupferabscheidebad eingesetzt. Auf den aktivierten Oberflächen scheidet sich in diesem Falle aus den üblicherweise Formaldehyd als Reduktionsmittel enthaltenden Bädern Kupfer auf den elektrisch nichtleitenden Oberflächen ab. Die Verwendung von Formaldehyd als Reduktionsmittel in den stromlosen Kupferbädern ist jedoch als sehr nachteilig erkannt worden: Zum einen ist Formaldehyd leicht flüchtig und toxisch, so daß sich erhebliche Sicherheitsprobleme beim Umgang mit diesen Bädern ergeben. Außerdem hat sich auch herausgestellt, daß diese Bäder sehr empfindlich auf Parameter-, beispielsweise Konzentrationschwankungen von Badbestandteilen, reagieren. Daher wurden Alternativen vorgeschlagen.

Beispielsweise ist in US 4.209.331 A ein stromloses Kupferabscheidebad beschrieben, das Kupferionen, einen Komplexbildner für die Kupferionen und als Reduktionsmittel eine Hypophosphitionenquelle enthält. Ferner ist in den Beispielen angegeben, daß das Bad 0,002 Mol/l Nickelionen enthält. Der pH-Wert des Bades wird auf Werte von 5 bis 13 eingestellt. Als Behandlungszeit werden Zeiten von 5 bis 20 Minuten angegeben. Dieses Bad wird zur herkömmlichen stromlosen Metallisierung eingesetzt. Nach den Verfahren wird ein elektrisch nichtleitendes Substrat zuerst mit einem herkömmlichen Palladium/Zinn-Kolloid aktiviert und anschließend mit einer Lösung zur Entfernung von Zinnhydroxiden akzeleriert. Anschließend kann eine Kupferschicht stromlos mit dem beschriebenen Bad gebildet werden.

In US 4.265.943 A wird ebenfalls ein stromloses Kupferabscheidebad unter Schutz gestellt, mit dem auch während eines längeren Abscheidungszeitraumes eine konstante Abscheidungsgeschwindigkeit gewährleistet sein soll. Hierzu werden dem Bad ebenso wie dem Bad nach US 4.209.331 A Nickel- und alternativ Kobaltionen zugegeben, die als Autokatalyse-Promotoren bezeichnet werden. In den einzelnen Beispielen werden Behandlungszeiten im Bereich von 4 bis 90 Minuten angegeben.

In US 4.671.968 A ist ein Verfahren unter Schutz gestellt, bei dem ein stromloses Formaldehyd-freies Kupferabscheidebad zur Metallisierung von elektrisch nichtleitenden Substraten eingesetzt wird. Es wird Bezug genommen auf US 4.209.331 A, wonach dort beschriebene stromlose Kupferabscheidebäder nicht autokatalytisch arbeiten sollen. Daher wird in der Patentschrift vorgeschlagen, zur Erzeugung dickerer Kupferschichten einen Strompuls zur Initiierung der Kupferabscheidung anzuwenden. Im Gegensatz zu US 4.265.943 A soll es mit diesem Verfahren außerdem möglich sein, auch größere nichtleitende Oberflächen von Leiterplatten ganzflächig zu beschichten. Bei Verwendung des in der US 4.265.943 A angegebenen Bades soll es beispielsweise nicht möglich sein, die Kupferabscheidung nach einer Unterbrechung der Beschichtung wieder ohne weitere Maßnahmen fortzuführen. Für die Behandlungszeit werden Beispiele im Bereich von 15 bis 30 Minuten angegeben.

In dem Fachartikel "An Ecofriendly Electroless Copper Plating Process" von L. G. Bhatgadde und D. Joseph in Transactions of the Metal Finisher Association of India, Vol. 6 (1997), Seiten 55 bis 60 werden zum herkömmlichen stromlosen Kupferabscheiden stromlose Kupferabscheidebäder vorgeschlagen, bei denen Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel eingesetzt wird. Eines der Bäder enthält neben Kupfersulfat und Natriumhypophosphit zusätzlich Kobaltsulfat und Trinatriumcitrat als Komplexbildner. Der pH-Wert beträgt 12, die Behandlungszeit 30 Minuten.

Die Verwendung der stromlosen Kupferabscheidebäder mit Hypophosphiten als Reduktionsmittel konnten sich jedoch nicht durchsetzen. Seit einigen Jahren werden daher sogenannte Direktgalvanisierungsverfahren eingesetzt, die ohne Prozessschritte zur stromlosen Metallisierung auskommen. Bei diesen Verfahren werden die Metallschichten ausschließlich auf elektrolytischem Wege aufgebracht.

Bekannt ist die direkte Metallisierung von Bohrlochwänden in elektrischen Leiterplatten mit einem mit organischen Polymeren stabilisierten Palladiumkolloid. Beispielsweise ist ein derartiges Verfahren in DE 42 06 680 C1 beschrieben. Dieses Verfahren ist durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet: (a) Konditionieren der elektrisch nichtleitenden Bohrlochwände mit einem Chelatbildner und/oder einer kationischen, oberflächenaktiven Substanz, (b) Behandeln mit einer kolloidalen, durch ein organisches Polymer stabilisierten sauren Lösung eines Edelmetalls, (c) Behandeln mit einer Lösung, die Sulfinsäure, Sulfite, Thiosulfate, Dithionite, Dithionate oder Tetrathionate oder deren Gemische enthält, (d) galvanisches (elektrolytisches) Metallisieren. Mit diesem Verfahren ist es möglich, auf den nichtleitenden Bohrlochwänden eine Metallschicht elektrolytisch abzuscheiden, ohne daß die Wände vorher stromlos metallisiert werden müssen.

Das Verfahren ist für die direkte elektrolytische Metallisierung der elektrisch nichtleitenden Oberflächenbereiche der Bohrlochwände geeignet. Wegen der mangelnden elektrischen Leitfähigkeit der mit der Palladiumaktivierung und nachfolgenden Nachbehandlung mit den Schwefelverbindungen erhaltenen Leitschicht ist jedoch eine ganzflächige direkte elektrolytische Metallisierung von Leiterplatten unmöglich, die keine Kupferkaschierung aufweisen. Eine derartige Metallisierung wird beispielsweise beim sogenannten SBU-Verfahren (sequential build-up) für die Erzeugung von Leiterstrukturen auf der Außenseite von Schaltungsträgern angewendet, bei der eine ganzflächige, haftfeste Metallisierung der Leiterplattenaußenseiten erreicht werden muß. Wird das Verfahren von DE 42 06 680 C1 für ein derartiges Verfahren angewendet, muß daher mit einer äußerst geringen Stromdichte bei der elektrolytischen Metallisierung gearbeitet werden, wobei allerdings nur eine sehr ungleichmäßig dicke Metallschicht abgeschieden werden kann. In diesem Fall stellt die

zusätzliche Forderung, daß eine haftfeste Metallschicht auf den Leiterplattenaußenflächen erreicht werden muß, ein weiteres Problem dar.

Ein anderes Direktgalvanisierungsverfahren ist in EP 0 530 568 A2 offenbart. Bei diesem Verfahren wird ein nichtleitendes Substrat zunächst in herkömmlicher Weise nach üblichen Vorbehandlungsschritten mit einem mit Zinnverbindungen stabilisierten Edelmetallkolloid aktiviert und anschließend in einem Verkupferungsbad elektrolytisch metallisiert, das neben einem Kupfersalz und einem Komplexmittel für Kupferionen zusätzlich ein Reduktionsmittel enthält, das die gebildeten Palladiumkeime aktivieren soll. Die Verkupferungslösung weist einen pH-Wert von etwa 6 bis 7,5 auf; die Temperatur der Lösung liegt im Bereich von etwa 15 bis 50°C. Als Reduktionsmittel werden Dimethylaminoboran, Hydrazin und Hypophosphite vorgeschlagen. Als Komplexbildner werden beispielsweise auch Citronensäure und Citrate angegeben.

Nachteile dieses Verfahrens bestehen darin, daß eine gleichmäßige Beschichtung großer Flächen wegen der zu Beginn der elektrolytischen Metallisierung äußerst geringen elektrischen Leitfähigkeit über die zu beschichtende Fläche nicht möglich ist. Die Metallschicht wächst nämlich ausgehend von den elektrischen Kontaktierungsstellen und breitet sich über die Fläche hinweg aus.

Ein weiteres Verfahren ist in EP 0 616 053 A1 beschrieben. Danach wird ein nichtleitendes Substrat zunächst mit einem Aktivator behandelt, der ein Edelmetallsol mit einem zusätzlichen Metall aus der Gruppe IV A des Periodensystems der Elemente (PSE) enthält. Anschließend werden die aktivierten Oberflächen mit einer Lösung behandelt, die ein lösliches Metallsalz, das edler ist als das Metall der Gruppe IV A, und ein Metallhydroxid der Gruppe I A des PSE sowie einen Komplexbildner mit einer Komplexbildungskonstante  $\log K$  von etwa 0,73 bis etwa 21,95 für die Ionen des Metallsalzes enthält. Danach kann das behandelte Substrat elektrolytisch metallisiert werden.

Für die Erzeugung von ganzflächigen Metallschichten auf den für die SBU-Technik benötigten Kunststoffschichten, in der Regel Photoresistschichten, können mit diesem Verfahren keine gleichmäßig dicken Metallschichten erzeugt werden. Um eine haftfeste Beschichtung dieser Oberflächen zu ermöglichen, müssen die Schichten erheblich aufgeraut werden. In der Folge werden bei relativ großen zu beschichtenden Flächen an einzelnen Stellen Metallschichten erzeugt, die nur eine relativ geringe Dicke aufweisen, während an anderen Stellen eine dickere Metallschicht erzeugt wird. Bei geringer Aufrauhung der Kunststoffoberflächen können zwar recht gleichmäßige Metallschichtdicken erzielt werden; in diesem Falle ist die Haftfestigkeit der Metallschicht auf den Kunststoffoberflächen aber nicht groß genug.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu umgehen und insbesondere ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden einer Metallschicht, insbesondere einer Kupferschicht, auf Oberflächen eines elektrisch nichtleitenden Substrats, insbesondere auf größeren elektrisch nichtleitenden Oberflächen, wie Polymeroberflächen, zu finden. Das Verfahren soll zum einen auch eine ausreichende Haftfestigkeit der abgeschiedenen Metallschicht auf nichtleitenden Oberflächenbereichen und zum anderen auch eine gleichmäßig dicke Metallisierung großer elektrisch nichtleitender Oberflächen auf Leiterplatten ermöglichen. Außerdem soll das Verfahren einfach und ohne aufwendige Überwachungsmethoden problemlos und sicher durchführbar sein. Dabei soll gewährleistet sein, daß das Bad nicht wie herkömmliche stromlose Metallisierungsbäder zur Selbstzersetzung neigt.

Das Problem wird durch das Verfahren nach Anspruch 1 und die Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 11 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zum elektrolytischen Abscheiden einer Metallschicht auf Oberflächen eines elektrisch nichtleitenden Substrats. Insbesondere können Polymeroberflächen, vor allem Polymerresistschichten, mit diesem Verfahren metallisiert werden. Derartige Polymerresistschichten werden in neueren Verfahren für einen sequentiellen Aufbau von Mehrlagenleiterplatten verwendet. Hierzu werden gegebenenfalls bereits mit Innenlagen und an den Außenseiten mit Leiterbahnmustern versehene Leiterplatten ein- oder beidseitig mit einer Polymerschicht, vorzugsweise einer Photoresistschicht oder einem nicht photosensitiven Lack oder Festresistfilm, versehen. Als Photoresistschicht werden häufig handelsübliche photosensitive Lötstopppresistschichten eingesetzt. Es können aber auch andere Photoresiste verwendet werden. Nicht photosensitive Polymerresistschichten können mit einem Laserablationsverfahren strukturiert werden. Grundsätzlich kann auch ein Siebdrucklack eingesetzt werden. Die Lacke oder Filme werden in herkömmlicher Weise auf Leiterplattenaußenseiten aufgebracht, beispielsweise durch Filmtransfer, ein Vorhanggießverfahren (curtain coating), spin coating, roller coating o. a.

Die Polymerschicht kann zur nachfolgenden Herstellung von elektrischen Verbindungen zwischen den einzelnen Verdrahtungslagen mit Löchern versehen werden. Hierzu werden Photoresistschichten mit dem geeigneten Muster belichtet und anschließend entwickelt, wobei die Löcher gebildet werden. Derartige Löcher können beispielsweise einen Durchmesser von etwa 100 µm und eine Tiefe von 70 bis 120 µm aufweisen.

Anschließend wird auf den derart vorbereiteten Polymeroberflächen eine Metallschicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgebracht. Die gebildete Metallschicht wird nachfolgend mit dem gewünschten Leiterbahnmuster strukturiert, wobei bekannte Strukturierungsverfahren eingesetzt werden. Beispielsweise kann die Metallschicht in einer die den zu bildenden Leiterbahnen entsprechenden Dicke aufgebracht und die nicht den Leiterbahnen entsprechenden Bereiche der Metallschicht durch ein Ätzverfahren wieder entfernt werden. Andere Verfahren zur Bildung der Leiterbahnmuster sind aus der Technik gut bekannt.

Nach der Bildung des Leiterbahnmusters in dieser ersten Leiterbahnebene können weitere Ebenen in derselben Weise hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung der ersten Metallschicht umfaßt folgende Verfahrensschritte:

- (a) Aktivieren der Oberflächen mit einem Edelmetallkolloid, das mit Verbindungen eines Metalls aus der IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) stabilisiert ist,
- (b) Behandeln der aktivierten Oberflächen mit einer alkalischen Lösung, enthaltend Ionen eines Metalls, das edler ist als das Metall aus der IV. Hauptgruppe des PSE, und mindestens einen Komplexbildner für die Metallionen,
- (c) In-Kontakt-bringen der mit der alkalischen Lösung behandelten Oberflächen vor Durchführung des nachfolgenden Verfahrensschrittes (d), vorzugsweise innerhalb eines Zeitraumes von höchstens 60 Sekunden, mit einem Kup-

ferbad, enthaltend mindestens eine Kupferionenquelle, mindestens ein Reduktionsmittel für die Kupferionen und mindestens einen Komplexbildner für die Kupferionen, ohne Anwendung einer externen Stromquelle,  
 (d) Elektrolytisches Abscheiden der Metallschicht mit einem Galvanisierbad.

5 Vorzugsweise enthält das in Verfahrensschritt (c) verwendete Kupferbad kein Formaldehyd sondern vorzugsweise Hypophosphitionen liefernde Verbindungen als Reduktionsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur elektrolytischen Metallisierung von Polymer- und Kupferoberflächenbereichen an Leiterplatten eingesetzt werden. Solche Polymeroberflächenbereiche sind insbesondere die bei der Anwendung des SBU-Verfahrens auf die Außenseiten der Leiterplatten aufgetragenen Polymerschichten sowie bei der herkömmlichen Durchkontaktierung von mit Kupferfolien beschichteten Leiterplatten die beim Bohren freigelegten Harzoberflächen in den Bohrungen. Das Verfahren kann vorteilhaft zur Beschichtung von Polymeroberflächenbereichen auf den Leiterplatten angewendet werden, die von auf die Oberfläche aufgetragenen Photoresistschichten, beispielsweise aus photosensitiven Lötstopppresisten, herrühren.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende Vorteile auf:

15 a. Wegen der guten elektrischen Leitfähigkeit der durch die Verfahrensschritte (a) bis (c) aufgetragenen Schicht können auch größere nichtleitende Oberflächenbereiche problemlos elektrolytisch metallisiert werden. Die von der elektrolytischen Metallisierung her bekannten Probleme, die auf die schlechte elektrische Leitfähigkeit der bekannten Leitschichten, etwa einer Palladium- oder Zinnsulfidschicht, zurückzuführen sind, bestehen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht.

20 b. Es können großflächige Polymerschichten, beispielsweise Polymerschichten, die ganzflächig auf Leiterplattenaußenseiten aufgebracht sind und die keine metallischen Bereiche aufweisen, haftfest und mit einer sehr gleichmäßigen Schichtdicke an allen zu beschichtenden Stellen mit Metall überzogen werden. Es hat sich gezeigt, daß mit den bekannten Verfahren, insbesondere mit dem in EP 0 616 053 A1 beschriebenen Direktgalvanisierungsverfahren, keine gleichmäßige Schichtdicke der Metallschicht erreicht werden kann, wenn gleichzeitig die Haftfestigkeit der Metallschicht auf der Polymerschicht ausreichend groß sein soll. Zur Erzielung einer ausreichenden Haftfestigkeit, beispielsweise mit einer Schälkraft von mindestens 1 N/mm, gemessen nach dem Schältest nach DIN, müssen die Polymerschichten oberflächlich mit einem geeigneten Ätzmittel, beispielsweise in einem Permanganat-Ätzverfahren, aufgeraut werden, wobei die Rauheit nicht zu gering sein darf.

30 Es konnte festgestellt werden, daß die Aufrauung der Oberflächen der Polymerschichten an unterschiedlichen Stellen auch unterschiedlich stark ist, insbesondere wenn die Aufrauung insgesamt relativ stark ist. Die Ursache für diese Inhomogenitäten konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Es wird aber vermutet, daß inhomogene Laminierungs- und Aushärtungsbedingungen für die Polymerschichten Ursache für diese Ungleichmäßigkeiten sind. Ferner wurde nach einigen Untersuchungen beim nachfolgenden Metallisieren mit den bekannten Verfahren festgestellt, daß an solchen Stellen, an denen die Rauheit der Polymeroberflächen relativ groß ist, eine geringere Dicke in der Metallschicht erzielt wird, während die Metallschichtdicke an weniger rauen Oberflächenbereichen größer ist. Möglicherweise liegt dies daran, daß zunächst Vertiefungen in den rauerer Bereichen mit Metall gefüllt werden und erst danach die Erhebungen metallisiert werden können, so daß die Metallisierung dieser Bereiche insgesamt schwieriger vonstatten geht. Welcher Mechanismus aber tatsächlich für die Schichtdickenunterschiede verantwortlich gemacht werden muß oder ob mehrere Gründe hierfür vorliegen, ist nicht bekannt.

40 Mit dem nunmehr gefundenen Verfahren können diese Schichtdickenunterschiede nivelliert werden. Durch Anwendung eines weiteren Prozessschrittes, bei dem das erfindungsgemäße Kupferbad eingesetzt wird, werden auch an unterschiedlich rauen Oberflächenbereichen weitgehend gleich dicke Schichten erzeugt. Die erfindungsgemäße Wirkung tritt wegen des überraschenden Zusammenwirkens der alkalischen Lösung mit dem Kupferbad unmittelbar nach dem In-Kontakt-bringen der aktivierten Substratoberflächen auf. Daher werden nur sehr kurze Behandlungszeiten erforderlich, so daß insbesondere eine Behandlungszeit mit dem Kupferbad von höchstens 60 Sekunden ausreichend ist. Vorzugsweise wird eine noch kürzere Behandlungszeit mit dem Kupferbad angestrebt, beispielsweise höchstens 45 Sekunden und insbesondere höchstens 30 Sekunden.

50 c. Das Verfahren kommt ohne komplizierte Verfahrensschritte aus. Indem vorzugsweise kein Formaldehyd enthaltendes stromloses Kupferabscheidebad verwendet wird, bestehen nicht die Sicherheitsprobleme bei Verwendung dieses flüchtigen und toxischen Stoffes. Ferner bestehen auch nicht die Schwierigkeiten, die bei den Formaldehyd enthaltenden Metallabscheidebädern grundsätzlich auftreten, nämlich die spontane Zersetzungsneigung dieser Bäder und das sich daraus ergebende Erfordernis, die Badparameter in engen Grenzen konstant zu halten. Daher kann das Verfahren hinsichtlich der Parameter, wie Konzentration der Badbestandteile, Temperatur und Behandlungszeit, auch innerhalb weiter Bereiche sicher betrieben werden.

55 d. Das gesamte Verfahren ist außerordentlich kurz, da für jeden einzelnen Prozessschritt, d. h. also auch für die Verfahrensschritte (a), (b) und (d), nur sehr kurze Mindest-Behandlungszeiten zwingend eingehalten werden müssen, die im Bereich von wenigen Sekunden liegen.

60 e. Da auch eine starke Aufrauung der Polymerschichten möglich ist, ohne daß befürchtet werden muß, daß sich erhebliche Dickenunterschiede der Metallschicht auf den zu beschichtenden Oberflächen einstellen, muß der Aufrauungsprozess ebenso wie die weiteren die Aufrauung beeinflussenden Faktoren, wie möglicherweise der Laminierungs- und der Aushärtungsprozess für die Polymerschicht, nicht innerhalb geringer Toleranzbereiche gehalten werden.

65 f. Es können unterschiedliche Metalle mit dem Kupferbad auf die Oberflächen aufgebracht werden. Bei der Herstellung von Leiterplatten müssen neben einer Beschichtung von elektrisch nichtleitenden Oberflächenbereichen meist auch einzelne Kupferbereiche beschichtet werden, beispielsweise bei der Metallisierung von Löchern in der Polymerresistschicht zur Verbindung mehrerer Verdrahtungsebenen, bei der die am Boden der Löcher freigelegten Leiterbahnen aus Kupfer in der darunterliegenden Verdrahtungsebene beschichtet werden. In diesem Falle besteht häufig die Forderung, daß keine anderen Metalle als Kupfer abgeschieden werden dürfen, um nicht Gefahr zu lau-

fen, daß durch Zwischenschichten aus fremden Metallen eine mangelnde Haftfestigkeit zwischen zwei Kupferschichten resultiert.

g. Bei der bevorzugten Ausführungsform, bei der in Verfahrensschritt (c) ein Kupferbad mit Hypophosphitionen liefernden Verbindungen als Reduktionsmittel eingesetzt wird, können bessere Haftfestigkeitswerte als bei Verwendung der herkömmlichen stromlosen Kupferabscheidebäder mit Formaldehyd als Reduktionsmittel erreicht werden.

Das erfindungsgemäße Metallbad ist vorzugsweise eine wäßrige Lösung, in der beispielsweise von einem löslichen Kupfersalz stammende Kupferionen enthalten sind. Einsetzbar sind unter anderem Kupfersulfat, Kupferchlorid und Kupferacetat. Die Konzentration der Kupferionen ist in weiten Grenzen variierbar. Beispielsweise kann die Konzentration im Bereich von etwa 0,01 Mol/l oder noch darunter liegen. Die Konzentration kann bis zur Löslichkeitsgrenze gesteigert werden. Allerdings besteht bei einer höheren Konzentration die Gefahr der spontanen Selbstzerersetzung der Lösung unter Ausfällung von metallischem Kupfer. Daher sollte die Konzentration der Kupferionen in Bereich von etwa 0,01 Mol/l bis etwa 0,1 Mol/l, vorzugsweise von etwa 0,01 Mol/l bis etwa 0,05 Mol/l, liegen.

Das Kupferbad enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens eine Nickel- und/oder Kobaltionenquelle. Damit wird die erforderliche Behandlungszeit im Kupferbad erheblich verkürzt, beispielsweise auf etwa 10 bis 15 Sekunden. Als Nickel- und Kobaltionenquelle können unter anderem Nickel- und Kobaltsalze eingesetzt werden. Die Konzentration dieser Salze liegt üblicherweise im Bereich von etwa 0,0005 Mol/l bis etwa 0,01 Mol/l, vorzugsweise von etwa 0,001 Mol/l bis etwa 0,005 Mol/l.

Vorzugsweise enthält das Metallbad zusätzlich mindestens eine das Bad gegen Zersetzung stabilisierende Verbindung, beispielsweise organische, insbesondere aromatische Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefel enthaltende Verbindungen mit Stickstoff-Heterocyclen, Thioharnstoff und dessen Derivate, Metallcyanide und -thiocyanate sowie -selenocyanate, Schwermetallverbindungen, wie Quecksilber- und Bleiverbindungen, oder andere stabilisierende Verbindungen, beispielsweise die in DE 39 14 180 C2, US 3.607.317 A, US 3.615.737 A und US 4.301.196 A genannten Verbindungen.

Mindestens einer der Parameter im erfindungsgemäßen Verfahren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus der Art des Komplexbildners, den Konzentrationen des Reduktionsmittels, der Nickelionenquelle, der Kobaltionenquelle und der stabilisierenden Verbindung im Kupferbad sowie dem pH-Wert und der Temperatur des Kupferbades, kann ferner so eingestellt werden, daß das Kupferbad nicht-autokatalytisch arbeitet. Hiermit werden weitere wesentliche Vorteile des Verfahrens erreicht.

Eine autokatalytische Abscheidung von Metall im hier verstandenen Sinne ist dadurch gekennzeichnet, daß das Metall nicht nur auf katalysierten Oberflächenbereichen abgeschieden wird, sondern auch auf Oberflächen desselben Metalls. Im vorliegenden erfindungsgemäßen Fall, bei dem das Kupferbad nicht-autokatalytisch wirkt, wird Kupfer nur auf den bei der Aktivierung gebildeten Palladiumkeimen, die als katalytische Zentren wirken, abgeschieden. Sobald bei der fortschreitenden Kupferabscheidung die Palladiumkeime aber vollständig von Kupfer überdeckt sind, kommt die Abscheidung praktisch zum Stehen.

Ein nicht-autokatalytisches Bad im erfindungsgemäßen Sinne liegt daher unter anderem dann vor, wenn folgendes beobachtet wird: Ein Substrat mit einer elektrisch nichtleitenden Oberfläche, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nach den Verfahrensschritten (a) und (b) vorbehandelt worden ist und dann mit dem Kupferbad gemäß Verfahrensschritt (c) in Kontakt gebracht wird, wird nach mindestens 20 Minuten wieder aus dem Bad entfernt. Beim anschließenden Wieder-in-Kontakt-bringen wird in diesem Falle keine weitere Metallabscheidung mehr festgestellt, wobei allerdings zu beachten ist, daß die Oberfläche zwischen dem Entnehmen aus dem Bad und dem Wieder-in-Kontakt-bringen in das Bad nicht abtrocknet. Im Gegensatz hierzu wird bei Verwendung eines autokatalytischen Kupferbades nach dem Wieder-in-Kontakt-bringen der Oberfläche mit dem Bad weiteres Kupfer abgeschieden.

Weiterhin ist eine autokatalytische Kupferabscheidung im hier verstandenen Sinne dadurch gekennzeichnet, daß das Kupfer nicht nur auf katalysierten Oberflächenbereichen abgeschieden wird, sondern auch auf reinen Kupferoberflächen. In diesem Fall wird Kupfer nur auf den bei der Aktivierung gebildeten Palladiumkeimen, die als katalytische Zentren wirken, abgeschieden. Sobald bei der fortschreitenden Kupferabscheidung die Palladiumkeime aber vollständig von Kupfer überdeckt sind, kommt die Abscheidung praktisch zum Stehen. Gleichfalls wird Kupfer aus dem erfindungsgemäßen Bad auch nicht auf Kupferoberflächen abgeschieden.

Es hat sich herausgestellt, daß Kupferbäder zur Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren dann gut geeignet sind, wenn die Bäder gemäß nachfolgend angegebenem Test eine ausreichend hohe Stabilität aufweisen:

Bäder, die zusätzlich zu den Kupferionen auch ein Reduktionsmittel enthalten, neigen dazu, unter Metallabscheidung bzw. Ausfällung von metallischem Kupfer in der Abscheidelösung, zu zerfallen. Zur Überprüfung der Stabilität eines Bades gegen diese Zerfallserscheinung kann beispielsweise ein Test durchgeführt werden, bei dem das Bad auf die zur Anwendung erforderliche Temperatur aufgeheizt wird und anschließend unter wirksamer und schneller Vermischung ein definiertes Volumen einer Palladiumionen enthaltenden Lösung oder einer Palladiumkolloidlösung zugegeben wird. Zur Prüfung der Stabilität wird die Zeitspanne herangezogen, die, beginnend mit der Zugabe der Palladiumlösung, verstreicht, bis aus der Lösung schlagartig das Metall ausfällt. Je länger diese Zeitspanne ist, desto stabiler ist das Bad.

Die vorgenannte Methode kann auch zur Prüfung der Eignung des Abscheidebades im erfindungsgemäßen Verfahren herangezogen werden kann. Bei dem zu diesem Zweck anwendbaren Test wird bei der zur Anwendung erforderlichen Temperatur, beispielsweise 50°C, zu 250 ml der zu testenden Lösung 1 ml einer wäßrigen Palladiumchlorid-Lösung (2,5 g Pd<sup>2+</sup>/l) zugegeben. Es ist festgestellt worden, daß das erfindungsgemäße Bad dann besonders geeignet ist, wenn sich aus der Lösung kein Metall spontan auf den Behälterwänden abscheidet. Wird dagegen zu einem autokatalytisch arbeitenden Bad eine Palladiumionen enthaltende Lösung zugegeben, so ist bereits nach kurzer Zeit eine Gasentwicklung beobachtbar und kurz darauf auch die Bildung eines Kupferspiegels an der Behälterwand. Nach Durchführung dieses Versuches kann aus dem derart zersetzten Bad kein Metall mehr abgeschieden werden, während ein entsprechender Versuch mit dem erfindungsgemäßen Bad noch erfolgreich verläuft.

Im Kupferbad werden als Komplexbildner für die Kupferionen vorzugsweise Carbonsäuren und deren Salze eingesetzt. Vorzugsweise werden Komplexbildner eingesetzt, die biologisch leicht abbaubar sind. Hierzu gehören insbesondere Weinsäure und Citronensäure sowie deren Salze. Einsetzbar sind auch Milchsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure. Die Konzentration dieser Stoffe sollte so groß sein, daß die im Kupferbad enthaltenen Ionen vollständig komplexiert sind. Das bedeutet, daß in den meisten Fällen als untere Grenze ein molares Verhältnis der Komplexbildnermenge zur Kupfermenge von 1 zu 1 einzustellen ist. In vielen Fällen kann je nach der Stöchiometrie auch ein Verhältnis von 2 zu 1 notwendig sein. Eine obere Grenze ergibt sich lediglich aus der Forderung, daß der Komplexbildner in dem Bad löslich sein muß. Wird beispielsweise ein Kupferbad mit einem Kupfergehalt von etwa 0,015 Mol/l eingesetzt, so kann der Gehalt von Trinatriumcitrat bei etwa 0,1 Mol/l liegen. Das Kupferbad enthält ferner als Hypophosphitionen liefernde Verbindungen vorzugsweise ein Hypophosphitsalz, wie Natriumhypophosphit, oder hypophosphorige Säure. Die Konzentration dieser Stoffe liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 0,2 Mol/l bis etwa 1 Mol/l.

Der pH-Wert des Kupferbades wird vorzugsweise auf etwa 9 bis etwa 13, insbesondere etwa 10 bis etwa 12 eingestellt. Zur Einstellung werden Säuren, beispielsweise Borsäure und/oder hypophosphorige Säure, oder Basen, beispielsweise Natriumhydroxid und/oder Trinatriumcitrat, eingesetzt.

Die Behandlung mit dem Kupferbad kann bei einer Temperatur von etwa 25 bis etwa 95°C durchgeführt werden. Als günstig hat sich ein Temperaturbereich von etwa 35 bis etwa 70°C und insbesondere von etwa 40 bis etwa 50°C erwiesen. Höhere Temperaturen führen leichter zur spontanen Selbstzersetzung des Bades, haben allerdings auch den Vorteil, daß sich innerhalb kürzerer Zeit eine sichtbare Kupferschicht ausbildet. Bei geringer Schichtdicke ist lediglich eine rötliche Verfärbung des Substrats erkennbar, während sich eine dickere Schicht durch metallischen Glanz andeutet.

Die Kupferabscheidung mit dem Kupferbad wird gänzlich ohne Anwendung einer externen Stromquelle initiiert, indem die Substratoberflächen zuvor mit dem Aktivator gemäß Verfahrensschritt (a) und der alkalischen Lösung gemäß Verfahrensschritt (b) katalysiert werden.

Werden Leiterplatten in einer sogenannten Horizontalanlage mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt, in der die Platten vorzugsweise in horizontaler Richtung von einem Behandlungsmodul für einen Verfahrensschritt zum nächsten fortbewegt wird, können sehr kurze Behandlungszeiten reproduzierbar eingehalten werden. Die Leiterplatten werden unter diesen Bedingungen mit dem Kupferbad während einer Behandlungszeit von etwa 15 bis etwa 60 Sekunden, vorzugsweise von etwa 30 bis etwa 45 Sekunden in Kontakt gebracht.

In Verfahrensschritt (a) wird das Substrat mit einem Edelmetallkolloid aktiviert. Als Kolloid wird vorzugsweise ein Palladium/Zinnkolloid eingesetzt. Derartige Kolloide sind an sich bekannt. Das Palladiumkolloid wird in diesem Fall durch Zinn(II)/Zinn(IV)-oxychloride stabilisiert. Derartige Kolloide werden durch Reduktion von Palladiumchlorid in salzsaurer Lösung mit Zinn(II)-chlorid hergestellt. Die Herstellverfahren für derartige mit Zinnverbindungen stabilisierte Palladiumkolloidlösungen sind beispielsweise in DE-A-29 28 699, EP-A-0 109 402, US-A-3.532.518, EP-A-0 191 433 und US-A-3.874.882 beschrieben. Die Behandlungszeit in dem Edelmetallkolloid beträgt bei Anwendung der Horizontaltechnik etwa 45 bis etwa 60 Sekunden.

Nach der Aktivierung wird das Substrat in Verfahrensschritt (b) mit einer alkalischen Lösung behandelt. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um eine wäßrige alkalische Lösung, die neben den Metallionen, vorzugsweise Kupferionen, mindestens einen Komplexbildner für die Metallionen enthält. Zur Bildung der Metallionen kann die Lösung übliche Metallsalze, vorzugsweise Kupfersalze, enthalten. Als Komplexbildner kann beispielsweise eine Hydroxycarbonsäure, wie Weinsäure, Citronensäure oder deren Derivate, eingesetzt werden. Die Konzentration der Metallionen liegt im Bereich von etwa 0,0002 Mol/l bis etwa 0,2 Mol/l, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,004 Mol/l bis etwa 0,01 Mol/l, die Konzentration der Komplexbildner im Bereich von etwa 0,05 Mol/l bis etwa 1,0 Mol/l und insbesondere im Bereich von etwa 0,2 Mol/l bis etwa 0,5 Mol/l.

Ferner enthält die alkalische Lösung ein Metallhydroxid oder eine andere in Wasser alkalisch hydrolysierende Verbindung, beispielsweise Natriumhydroxid und/oder Trinatriumcitrat. Die Lösung sollte vorzugsweise auf einen pH-Wert von mindestens etwa 11, vorzugsweise im Bereich von etwa 11,5 bis etwa 13, eingestellt werden. Die Behandlungszeit in der alkalischen Lösung beträgt bei Anwendung der Horizontaltechnik etwa 45 bis etwa 60 Sekunden.

Im Anschluß an die Behandlung mit der alkalischen Lösung werden die Substratoberflächen mit dem erfindungsgemäßen Kupferbad behandelt. Danach kann die elektrolitische Metallschicht mit einem handelsüblichen Galvanisierbad gebildet werden. Üblicherweise wird ein galvanisches Kupferbad zur Abscheidung einer Kupferschicht eingesetzt, beispielsweise ein schwefelsaures Kupferbad. Selbstverständlich können aber auch andere Metalle elektrolytisch abgeschieden werden, beispielsweise Nickel, Gold, Zinn, Blei und Legierungen dieser Metalle.

Zusätzlich zu den zuvor genannten Verfahrensschritten können weitere Verfahrensschritte zur Optimierung des Prozeßergebnisses, insbesondere zur Herstellung von Leiterplatten, angewendet werden:

- (i) Vorbehandeln der Polymeroberflächen, beispielsweise einer photosensitiven Lötstoppresistschicht mit den üblichen Ätzverfahren, beispielsweise mit einer Permanganatbehandlung (Quellen in einem organischen Lösungsmittel, Ätzen in einer beispielsweise 80°C heißen alkalischen Permanganatlösung, Entfernen von beim Ätzen entstandenem Braunstein); alternativ können auch andere Kunststoff-Ätzverfahren angewendet werden, beispielsweise ein auf Chromsäure oder Chrom/Schwefelsäure basierendes Verfahren;
- (ii) gegebenenfalls Reinigen der freiliegenden Kunststoffoberflächen beispielsweise mit alkalischen Lösungen, enthaltend Netzmittel, Triethanolamin und andere Reinigungsmittel;
- (iii) Vor der Behandlung mit dem Edelmetallkolloid gemäß Verfahrensschritt (a): Konditionieren der Oberflächen mit einem mindestens eine Substanz zur Förderung der Adsorption von Edelmetallkeimen, vorzugsweise von metallischen Palladiumkeimen, auf den nichtleitenden Oberflächen enthaltenden Konditionierungsbad, beispielsweise mit einer alkalischen oder sauren Lösung von kationischen Polyelektrolytverbindungen, polymeren Aminen und/oder quaternisierten Ammoniumverbindungen; vorzugsweise kann quaternisiertes Polyvinylimidazol eingesetzt werden;
- (iv) Nach der Behandlung mit dem Konditionierungsbad und vor der Behandlung mit dem Edelmetallkolloid ge-

mäß Verfahrensschritt (a):

Anätzen von freiliegenden Kupferoberflächenbereichen mit einem Ätzreinigungsbad, enthaltend mindestens eine in Wasser sauer reagierende Verbindung und mindestens ein Oxidationsmittel für Kupfer; vorzugsweise sind im Ätzreinigungsbad als Oxidationsmittel Natriumperoxodisulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) und eine sauer reagierende Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus sauren Sulfatsalzen, Methansulfonsäure und Schwefelsäure, im Ätzreinigungsbad enthalten.

(v) Vorbehandeln der Oberflächen mit einer Lösung, die einen Teil der Stoffe enthält, die auch in der Edelmetallkolloidlösung enthalten sind (Vortauchlösung).

Auch für den alternativen Fall, daß das erfindungsgemäße Verfahren für die Durchkontaktierung von Leiterplatten eingesetzt wird, werden die vorstehenden Verfahrensschritte durchgeführt.

Die vorgenannten Verfahrensstufen werden üblicherweise meist in der angegebenen Reihenfolge durchlaufen. Grundsätzlich kann der Ätzreiniger aber auch vor der Konditionierung der Oberflächen angewendet werden. Je nach Anwendungsfall ist auch denkbar, das Verfahren ohne eine oder mehrere der Verfahrensstufen (i) bis (v) oder ohne alle diese Verfahrensstufen durchzuführen.

Zwischen den Verfahrensstufen (a) bis (d) und (i) bis (v) wird – außer zwischen den Stufen (v) und (a) – jeweils gespült.

Zur Verbesserung der Qualität der abgeschiedenen Kupferschichten und zur Erhöhung der Haftfestigkeit der Metallschichten auf den Substratoberflächen können die Substrate nach Durchführung der Permanganatbehandlung und/oder nach der elektrolytischen Abscheidung der Metallschicht, vorzugsweise nach Bildung der gesamten Metallschicht, um den galvanischen Prozess nicht zusätzlich unterbrechen zu müssen, getempert werden. Hierzu werden die Substrate beispielsweise zwei Stunden lang auf etwa  $180^\circ\text{C}$  erhitzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann für die Herstellung von Leiterplatten eingesetzt werden. Beispielsweise können die Leiterplatten nacheinander in die einzelnen Bäder eingetaucht und während vorgeschriebener Behandlungszeiten darin behandelt werden. Vorzugsweise wird jedoch eine als Horizontaltechnik bezeichnete Verfahrenstechnik eingesetzt, bei der die Leiterplatten in horizontaler oder in vertikaler Lage angeordnet und auf einer horizontalen Transportbahn durch eine Behandlungsanlage hindurchgeschleust werden. Während des Transportes durch die Anlage werden die einzelnen Behandlungslösungen von unterhalb und/oder oberhalb der Transportbahn angeordneten Düsen an die Leiterplatten gesprüht, gespritzt oder geschwallt.

Nachfolgend sind Beispiele für das erfindungsgemäße Verfahren angegeben:

#### Beispiel 1

Eine mit Bohrlöchern und Kupferinnenlagen versehene Leiterplatte (sogenannter Multilayer) wurde in einem üblichen Permanganatverfahren mit organischem Queller, alkalischer Permanganat-Ätzlösung und saurer Hydroxylaminlösung zur Bohrlochreinigung behandelt.

Anschließend wurden die Leiterplatten wie folgt durch Eintauchen in die jeweiligen Behandlungslösungen weiterbehandelt:

5	► Konditionieren mit einer alkalischen, qua-	60°C	120 sec
	ternisiertes Polyamin enthaltenden		
	wäßrigen Lösung, beispielsweise		
	Konditionierer NEOPACT® UX (Atotech		
10	Deutschland GmbH)		
	Spülen	RT	60 sec
15	► Ätzreinigen der Kupferoberflächen mit einer	RT	120 sec
	wäßrigen Lösung (30 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /		
	30 g/l $\text{NaHSO}_4$ )		
	Spülen	RT	60 sec
20	► Vortauchen mit 10 Gew.-%iger HCl	RT	60 sec
	► Aktivieren mit dem handelsüblichen	40°C	180 sec
25	Palladium/Zinn-Aktivator		
	Spülen	RT	60 sec
	► Behandeln mit der alkalischen Lösung	60°C	60 sec
30	► Behandeln mit dem Kupferbad	50°C	90 sec
	Spülen	RT	60 sec
35	► Elektrolytisch Verkupfern in einem handels-		120 sec
	üblichen schwefelsauren Kupferbad,		
	beispielsweise CUPRACID® BL (Atotech		
40	Deutschland GmbH),		
	Stromdichte: 2 A/dm <sup>2</sup>		

RT: Raumtemperatur (20 bis 25°C)

45 Der Aktivator (Edelmetallkolloid) wurde durch Vermischen von 300 ml 37 gew.-%iger HCl, Palladiumchlorid in einer Menge, die 250 mg Pd entspricht, und 17 g  $\text{SnCl}_2$  in soviel Wasser hergestellt, daß 1 l Lösung entstand.

Die alkalische Lösung wurde durch Vermischen von 25 g LiOH, 20 g NaOH, 4 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 15 g Weinsäure in soviel Wasser hergestellt, daß 1 l Lösung entstand. Der pH-Wert der Lösung wurde auf 13 eingestellt.

Das Kupferbad enthielt folgende Bestandteile, die in Wasser aufgelöst wurden:

50	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6,0 g
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,4 g
	Trinatriumcitrat $\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	32 g
	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50 g
55	Borsäure	35 g
	NaCN	3 mg
	Auflösen in 1 l Wasser	
	Einstellen des pH-Wertes mit NaOH auf	≈ 12
60	Temperatur	30 bis 45 (40) °C

Bereits nach kurzem Eintauchen der mit der alkalischen Lösung behandelten Leiterplatte konnte eine Farbverschiebung des durch die Behandlung mit dem Aktivator erzeugten Grauschleiers auf den Bohrlochwänden zu einem rötlichen Farbton hin beobachtet werden. Dies deutet auf eine schnelle Reaktion des Kupferbades mit der behandelten Oberfläche hin.

Bei der anschließenden elektrolytischen Metallisierung wurde eine vollständig geschlossene Kupferschicht auf der Leiterplatte erhalten. Zum Test, daß die elektrolytische Kupferschicht auch auf den Bohrlochwänden lückenlos gebildet war, wurde die Leiterplatte entlang einer Lochreihe aufgeschnitten und in geringem Abstand dazu parallel ein zweiter



Schnitt gelegt, so daß von dem zweiten Schnitt aus in das Leiterplattenmaterial eingestrahltes Licht im wesentlichen senkrecht aus den Lochwänden wieder austreten konnte, wenn die Schicht dort nicht geschlossen war. Unter Zuhilfenahme eines Mikroskops konnten damit kleinste Fehlstellen in der Metallisierung als Lichtpunkte erkannt werden (Durchlichttest).

In einem zweiten Test wurde die gemäß dem Beispiel behandelte und auf 25 µm Dicke verkupferte Leiterplatte 6 mal nacheinander erst 10 sec lang in ein 288°C heißes Lotbad eingetaucht und anschließend an Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Durchführung der Lötshocks wurde ein Querschliff der verkupferten Bohrung hergestellt. Evtl. Abrisse der Metallhülse in der Bohrung von den Stirnseiten der Kupferinnenlagen wurden im Querschliff jedoch nicht beobachtet.

#### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit folgender Kupferbadlösung wiederholt:

CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	9,0 g	15
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0,5 g	
Kalium-Natrium-Tartrat · 4H <sub>2</sub> O	30 g	
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	40 g	
Borsäure	20 g	
Pb <sup>2+</sup> (als Pb(OAc) <sub>2</sub> )	20 mg	20
Auflösen in 1 l Wasser		
Einstellen des pH-Wertes mit NaOH auf	≈ 12	
Temperatur	50°C	

Es konnte wiederum eine leichte Farbverschiebung des durch die Behandlung mit dem Aktivator erzeugten Grauschleiers auf den Bohrlochwänden zu einem rötlichen Farbton hin beobachtet werden. Beim anschließenden Metallisieren wurde eine vollständig geschlossene Kupferschicht mit hoher Haftfestigkeit zur Unterlage gebildet.

#### Beispiel 3

Beispiel 1 wurde mit einem Leiterplattenmaterial wiederholt, das an der Außenseite keine Kupferkaschierung aufwies sondern mit einer etwa 70 µm dicken photosensitiven Lötstoppresistschicht versehen war. In die Lötstoppresistschicht wurden durch Belichten mit einem geeigneten Muster und anschließendes Entwickeln der Schicht feinste Löcher mit einem Durchmesser von 100 µm eingebracht. Die Löcher durchdrangen die Resistschicht vollständig, so daß darunterliegende Leiterbahnen aus Kupfer an den Stellen, an denen sich die Löcher befanden, freigelegt wurden.

Nach Durchführung des Permanganatverfahrens wurde das Material zwei Stunden lang bei 180°C getempert. Anschließend wurde die Verfahrensfolge von Beispiel 1 wiederholt und nach ganzflächiger Abscheidung von 35 µm Kupfer wiederum in gleicher Weise getempert.

Es wurde ein vollständiger Überzug der Leiterplatte mit Kupfer einschließlich einer Beschichtung der Löcher erhalten. Die Schältestigkeit des Kupfers auf der Oberfläche nach dem Schältest nach DIN wurde mit einer Zugprüfapparatur ermittelt. Es wurde eine Haftfestigkeit von etwa 1,8 N/mm erreicht.

Die elektrische Leitfähigkeit der behandelten Polymerresistoberflächen wurde nach verschiedenen Prozessschritten und unterschiedlichen Behandlungszeiten mit einer einfachen Zwei-Punkt-Methode, bei der zwei Metallspitzen im Abstand von 1 cm voneinander auf die Resistoberfläche gedrückt wurden, ermittelt.

Nach der Behandlung der Resistschicht in der alkalischen Lösung wurde ein Widerstand von 120 kOhm gemessen. Bei der anschließenden Behandlung im Kupferbad wurde bereits nach sehr kurzer Zeit ein schneller Abfall des Widerstandes (Anstieg der Leitfähigkeit) beobachtet: Nach einer 10 Sekunden langen Behandlung betrug der Widerstand 230 Ohm, nach 20 Sekunden 33 Ohm und nach 40 Sekunden 6 Ohm.

#### Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt. Die Leiterplatte wurde allerdings in einer Horizontalanlage behandelt, in der das Leiterplattenmaterial in horizontaler Ausrichtung transportiert wurde. Die einzelnen Behandlungslösungen wurden mit Schwalldüsen an die Leiterplattenoberflächen gefördert. Die Leiterplatten wurden durch die einzelnen Lösungen hindurchgeleitet, die mit am Eintritt in die Behandlungsmodule und am Austritt aus den einzelnen Behandlungsmodulen angeordneten Walzen aufgestaut wurden. Soweit die Verfahrensschritte auch in Beispiel 1 durchgeführt wurden, waren die verwendeten Behandlungslösungen identisch.

Die Behandlungsbedingungen (Temperatur, Behandlungszeit) sind nachfolgend wiedergegeben:

5	▶ Queller Securiganth® SBU (Atotech Deutschland GmbH; wäßrige Lösung organischer Lösungsmittel)	90°C	120 sec
	Spülen	RT	10 sec
10	▶ Permanganatlösung (70 g/l $\text{MnO}_4^-$ , 50 g/l NaOH)	80°C	240 sec
	Spülen	RT	10 sec
15	▶ Reduktionslösung Securiganth® P500 (wäßrige Lösung von Hydroxyl- ammoniumchlorid)	45°C	60 sec
20	Spülen	RT	10 sec
	▶ Konditionierer	50°C	15 sec
25	Spülen	RT	10 sec
	▶ Ätzreiniger	30°C	15 sec
	Spülen	RT	10 sec
30	▶ Vortauchen	RT	15 sec
	▶ Aktivator	32°C	55 sec
35	Spülen	RT	10 sec
	▶ Alkalisches Bad	47°C	55 sec
	Spülen	RT	10 sec
40	▶ Kupferbad	50	40 sec
	Spülen	RT	10 sec
45	▶ Elektrolytisch Verkupfern		120 sec

Es wurden wiederum dieselben Ergebnisse wie in Beispiel 1 erhalten.

#### Patentansprüche

- 50 1. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden einer Metallschicht auf Oberflächen eines elektrisch nichtleitenden Substrats, insbesondere auf Polymeroberflächen, mit folgenden Verfahrensschritten:
  - (a) Aktivieren der Oberflächen mit einem Edelmetallkolloid, das mit Verbindungen eines Metalls aus der IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente stabilisiert ist,
  - (b) Behandeln der aktivierten Oberflächen mit einer alkalischen Lösung, enthaltend Ionen eines Metalls, das edler ist als das Metall aus der IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, und mindestens einen Komplexbildner für die Metallionen,
  - (c) Elektrolytisches Abscheiden der Metallschicht mit einem Galvanisierbad,
- 55 **dadurch gekennzeichnet, daß**
  - (c) die mit der alkalischen Lösung behandelten Oberflächen vor Durchführung von Verfahrensschritt (d) mit einem Kupferbad, enthaltend mindestens eine Kupferionenquelle, mindestens ein Reduktionsmittel für die Kupferionen und mindestens einen Komplexbildner für die Kupferionen, ohne Anwendung einer externen Stromquelle in Kontakt gebracht werden.
- 60 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen des elektrisch nichtleitenden Substrats höchstens 60 Sekunden lang mit dem Kupferbad in Kontakt gebracht werden.
- 65 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel im Kupferbad Hypophosphitionen liefernde Verbindungen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupferbad zusätzlich mindestens eine Nickel- und/oder Kobaltionenquelle enthält.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupferbad zusätzlich mindestens eine das Bad gegen Zersetzung stabilisierende Verbindung enthält.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Parameter, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus der Art des Komplexbildners, den Konzentrationen des Reduktionsmittels, der Nickelionenquelle, der Kobaltionenquelle und der stabilisierenden Verbindung im Kupferbad sowie dem pH-Wert und der Temperatur des Kupferbades, so eingestellt wird, daß das Kupferbad nicht-autokatalytisch arbeitet. 5
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner für die Kupferionen Carbonsäuren und deren Salze eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Edelmetallkolloid in Verfahrensschritt (a) ein Palladium/Zinnkolloid eingesetzt wird. 10
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallionen in der alkalischen Lösung in Verfahrensschritt (b) Kupferionen eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen vor der Behandlung mit dem Edelmetallkolloid gemäß Verfahrensschritt (a) mit einem mindestens eine Substanz zur Förderung der Adsorption von Edelmetallkeimen auf den nichtleitenden Oberflächen enthaltenden Konditionierungsbad behandelt werden. 15
11. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur elektrolytischen Metallisierung von Polymer- und Kupferoberflächenbereichen an Leiterplatten.
12. Anwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeroberflächenbereiche an den Leiterplatten aus Polymerresistschichten gebildet sind. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65